### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

# (43) 国際公開日 2001年4月5日(05.04.2001)

### PCT

# (10) 国際公開番号

(51) 国際特許分類6:

WO 01/23641 A1

Akihiro) [JP/JP]. 毛呂俊夫 (MORO, Toshio) [JP/JP]; 〒

100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱

(74) 代理人: 弁理士 宮田金雄, 外(MIYATA, Kaneo et al.); 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

C23C 26/00

(21) 国際出願番号:

PCT/JP99/05364

(22) 国際出願日:

1999年9月30日(30.09.1999)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(81) 指定国 (国内): CH, CN, DE, JP, US.

三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).

電機株式会社内 Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):三 菱電機株式会社 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都千代田区丸の内

二丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤昭弘 (GOTO,

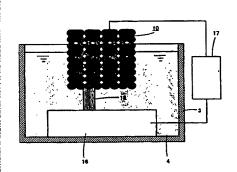
添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTRIC DISCHARGE SURFACE TREATING ELECTRODE AND PRODUCTION METHOD THEREOF AND ELECTRIC DISCHARGE SURFACE TREATING METHOD

(54) 発明の名称: 放電表面処理用電極及びその製造方法並びに放電表面処理方法



(57) Abstract: An electric discharge surface treating electrode (10) is formed by mixing cBN powder (11) with Co powder (12), the both being insulating hard substances, and the mixture is charged in a press die for compression molding, and electric discharge is generated between the electrode (10) and a work (16) by an electric discharge surface treating power supply device (17) to form a hard coat (20) which consists of a cBN-and-Co alloy and has a high hardness under a high-temperature environment on the work (16).

(57) 要約:

絶縁性の硬質物質であるcBN粉末(11)及びCo粉末(12)を 混合してプレス金型に入れ、圧縮成形することにより放電表面処理用電 極(10)を形成し、放電表面処理用電源装置(17)により放電表面 処理用電極(10)と被処理材料(16)との間に放電を発生させ、c BN及びCo系合金からなる高温環境下においても硬さが高い硬質被膜 (20)を被処理材料(16)に形成する。

# 明細書

放電表面処理用電極及びその製造方法並びに放電表面処理方法

# 5 技術分野

10

15

20

25

この発明は、電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギにより、被処理材料表面に電極材料からなる硬質被膜又は電極材料が放電エネルギにより反応した物質からなる硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる、放電表面処理用電極及びその製造方法並びに放電表面処理方法の改良に関するものである。

# 背景技術

従来、被処理材料表面に硬質被膜を形成して、耐食性、耐磨耗性を付与する技術としては、例えば、日本国特開平5-148615号公報に開示された放電表面処理方法がある。この技術は、WC(炭化タングステン)粉末とCo(コバルト)粉末を混合して圧縮成形してなる放電表面処理用電極である圧粉体電極を使用して1次加工(堆積加工)を行い、次に銅電極等の比較的電極消耗の少ない電極に交換して2次加工(再溶融加工)を行う、2つの工程からなる金属材料の放電表面処理方法である。この方法は、鋼材に対しては強固な密着力をもった硬質被膜を形成できるが、超硬合金のような焼結材料に対しては強固な密着力を持った硬質被膜を形成することは困難である。

しかし、我々の研究によると、Ti (チタン)等の硬質炭化物を形成する材料を放電表面処理用電極として、被処理材料である金属材料との間に放電を発生させると、再溶融の過程なしに強固な硬質被膜を被処理材料である金属表面に形成できることがわかっている。これは、放電に

10

15

20

25

より消耗した電極材料と加工液中の成分である炭素が反応してTiC (炭化チタン)が生成することによるものである。また、TiH2(水素化チタン)等の金属水素化物からなる放電表面処理用電極である圧粉体電極により、被処理材料である金属材料との間に放電を発生させると、Ti等の材料を使用する場合よりも、迅速にかつ密着性が高い硬質被膜を形成できることがわかっている。さらに、TiH2等の水素化物に他の金属やセラミックスを混合した放電表面処理用電極である圧粉体電極により、被処理材料である金属材料との間に放電を発生させると、硬度、耐磨耗性等様々な性質をもった硬質被膜を素早く形成することができることがわっている。

このような方法については、例えば、日本国特開平9-192937号公報に開示されており、このような放電表面処理に用いる装置の構成例を第8図により説明する。図において、1はTiH2粉末を圧縮成形してなる放電表面処理用電極である圧粉体電極、2は被処理材料、3は加工槽、4は加工液、5は圧粉体電極1と被処理材料2に印加する電圧及び電流のスイッチングを行うスイッチング素子、6はスイッチング素子、6はスイッチング素子、6なスイッチング素子、6なスイッチング素子ができる。このような構成により、圧粉体電極1と被処理材料2との間に放電を発生させ、その放電エネルギにより、鉄鋼、超硬合金等からなる被処理材料2の表面に硬質被膜9を形成することができる。

このような従来の放電表面処理方法は、放電表面処理用電極の材質と、加工液中の成分が放電による熱で分解してできたC(炭素)とが反応して硬質の炭化物からなる被膜を被処理材料に形成するものである。

放電表面処理用電極としては、前記のように様々なものが開示されて いる。しかし、これらの電極により被処理材料に形成される硬質被膜は

10

15

20

炭化物を主成分とする被膜であり、第7図に示すように炭化物は高温環境下では硬さが急激に低下するため、高温環境下で使用される切削工具等に炭化物を主成分とする被膜を形成した場合には、切削工具等に所期の耐食性、耐磨耗性等の性質を付与することができないという問題点がある。

### 発明の開示

この発明は、前記のような課題を解決するためになされたものであり、高温環境下においても硬さが高い硬質被膜を被処理材料に形成することができる、放電表面処理用電極及びその製造方法並びに放電表面処理方法を得ることを目的とする。

この発明に係る放電表面処理用電極は、電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギにより、前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる放電表面処理用電極において、前記放電表面処理用電極材料として、絶縁性の硬質物質及び導電性物質を少なくとも1種類ずつ含むものである。

また、前記絶縁性の硬質物質がCBNであるものである。

この発明に係る放電表面処理用電極の製造方法は、電極と被処理材料 との間に放電を発生させ、そのエネルギにより、前記被処理材料表面に 硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる放電表面処理用電極の製造方 法において、絶縁性の硬質物質の粉末と導電性物質の粉末を少なくとも 1種類ずつ混合し、圧縮成形して前記放電表面処理用電極を形成するも のである。

また、絶縁性の硬質物質の粉末と導電性物質の粉末を少なくとも1種 25 類ずつ混合し、圧縮成形した後、加熱処理を施して前記放電表面処理用 電極を形成するものである。 また、前記放電表面処理用電極材料にワックスを添加した後圧縮成形し、前記ワックスが溶融する温度以上前記ワックスが分解してすすが発生する温度以下にて加熱を行い前記ワックスを蒸発除去して前記放電表面処理用電極を形成するものである。

5 この発明に係る放電表面処理方法は、放電表面処理用電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギにより、前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理方法において、絶縁性の硬質物質及び導電性物質を少なくとも1種類ずつ含む放電表面処理用電極を用いるものである。

10 また、前記絶縁性の硬質物質が c B N であり、前記被処理材料に c B N 被膜を形成するものである。

この発明は、以上説明したように構成されているので、高温環境下に おいても硬さが高い硬質被膜を被処理材料に形成することができるため、 高温環境下で使用される切削工具等の表面処理に適し、高温環境下で使 用される切削工具等に対して所期の耐食性、耐磨耗性等の性質を付与することができるという効果がある。

#### 図面の簡単な説明

15

20

第1図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理用電極及びその製造方法の概念を示す断面図である。

第2図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理方法を示す構成図である。

第3図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理方法により被 処理材料に被膜が形成される様子を示す説明図である。

25 第4図は、cBNの温度に対する硬さの変化を示す図である。

第5図は、この発明の実施の形態2に係る放電表面処理用電極の製造

方法の概念を示す説明図である。

第6図は、この発明の実施の形態2に係る放電表面処理用電極の圧縮 成形時に放電表面処理用電極材料に混合するワックスの蒸気圧曲線の例 を示す図である。

5 第7図は、炭化物の温度に対する硬さの変化を示す図である。

第8図は、従来の放電表面処理用電極及び装置の例を示す構成図である。

### 発明を実施するための最良の形態

10 実施の形態 1.

15

第1図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理用電極及びその製造方法の概念を示す断面図であり、図において、10は放電表面処理用電極、11は絶縁性の硬質物質であるcBN(立方晶窒化硼素)粉末、12はCo(コバルト)系合金粉末、13は金型の上パンチ、14は金型の下パンチ、15は金型のダイであり、cBN粉末11及びCo粉末12を混合してプレス金型に入れ、圧縮成形することにより放電表面処理用電極10を形成する。

次に、放電表面処理用電極10の製造方法について説明する。放電表面処理により、cBNを含む被膜を被処理材料に形成しようとする場合、電極材料としてcBNを使用する必要がある。しかし、cBNは絶縁物であるため単体では電極材料として使用することができない。また、cBNは硬質の材料であるため、プレスによる圧縮成形により粉末を固めることができない。このように、cBN単体のみでは放電表面処理用電極として用いることができないため、cBNを放電表面処理用電極として使用する場合には、cBN粉末に、金属等の導電体をバインダとして混合する必要がある。すなわち、cBN粉末とバインダ粉末を混合し、

プレス金型に入れ、圧縮成形を行い放電表面処理用電極を製作する。

また、c B N は絶縁物であるため、プレスによる圧縮成形を行う際に、 導電性のバインダの分量を多めにする必要がある。これは、放電による 熱により c B N 被膜を形成するわけであるが、放電表面処理用電極側で 実際に放電が発生するのは、導電性のバインダ部分であり、絶縁物である c B N には放電が発生しないためである。特に、圧縮成形のみで放電 表面処理用電極を形成する場合には、すべてのバインダの粒子が電気的 につながることが困難なため、バインダの分量を増やす必要があり、例 えばバインダの分量を重量比で50%程度にすることが望ましい。

- 第2図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理方法を示した 10 ものであり、第3図は、この発明の実施の形態1に係る放電表面処理方 法により被処理材料に硬質被膜が形成される様子を示したものである。 図において、3は加工槽、4は加工液、10はcBN及びCo系合金か らなる放電表面処理用電極、16は被処理材料、17は放電表面処理用 電源、18は放電のアーク柱、19は放電の熱により溶融し被処理材料 15 側に移動した放電表面処理用電極成分、20はcBN及びCo系合金か らなる硬質被膜である。第2図の放電表面処理用電源装置17により放 電表面処理用電極 1 0 と被処理材料 1 6 との間に放電を発生させる。放 電は、放電表面処理用電極10の導電性のバインダであるCo系合金の 部分と被処理材料16の間に発生する。第3図の(a)のように放電の 20 熱で放電表面処理用電極10が溶融し、極間に放出され、放電の熱によ り溶融し被処理材料側に移動した放電表面処理用電極成分19が被処理 材料16に付着し、第3図の(b)に示すように、cBN及びCo系合 金からなる硬質被膜20が被処理材料16に形成される。
- 25 c B N はダイヤモンドに近い硬さを有しており、被処理材料にこの被 膜を形成した場合のメリットは極めて大きいといえる。特に、被処理材

25

料が工具である場合について考えると、ダイヤモンド被膜を施した工具は、被加工物が鉄系材料である場合に使用できないため、主に被加工物が非鉄金属である場合に使用される。しかし、cBN被膜を施した工具は、市場規模が圧倒的に大きい、被加工物が鉄系材料である場合の使用に適している。このように、cBN被膜を施した工具を使用する価値は極めて高い。しかし、cBNを薄膜化する方法の開発は遅れており、この発明による放電表面処理方法の意義は極めて大きい。第4図は、cBNの温度に対する硬さの変化を示す図であり、第7図に示した炭化物と比較して、高温環境下でも硬さが高いことがわかる。

10 実施の形態 2.

実施の形態1に係る放電表面処理用電極は、cBN粉末とバインダ粉末を混合し、プレス金型に入れ、圧縮成形を行い電極を製作するものであるが、必要に応じて加熱処理を施し、電極に一定の範囲で所望の強度を持たせることも可能である。

また、圧縮成形のみの場合には電極の材料である粉末に混入した材料がそのまま電極となるため、不要な成分を混合することは好ましくないが、加熱処理をする場合には、加熱により蒸発する材料を添加することにより成形性の改良を行うことが可能である。例えば、ワックスを電極の材料である粉末に混合しておくと、プレスによる圧縮成形時の成形性

を著しく改善することができる。

第5図はワックスを電極材料に混合して放電表面処理用電極を製造す る方法を示す図であり、図において、10は放電表面処理用電極、11 はcBN粉末、12はCo系合金粉末、23はパラフィン等のワックス、 24は真空炉、25は高周波コイル、26は真空雰囲気である。ワック 5 ス23をcBN粉末11とCo系合金粉末12を混合した粉末に混合し て圧縮成形して圧粉体電極を形成することにより、成形性を著しく向上 させることができる。しかし、ワックス23は絶縁性物質であるため、 電極中に大量に残ると、電極の電気抵抗が大きくなるため放電性が悪化 する。そこで、ワックス23を除去することが必要になる。第5図の(a) 10 はワックス23を混合した圧粉体電極を真空炉21に入れて加熱する様 子を示しており、真空雰囲気26内で加熱を行っているが、水素やアル ゴンガス等のガス中であってもよい。真空炉24中の圧粉体電極を真空 炉24の周りに設置した高周波コイル25により高周波加熱する。この 時、加熱温度が低すぎるとワックス23が除去できず、温度が高すぎる 15 とワックス23がすすになってしまい、電極の純度を劣化させるので、 ワックス23が溶融する温度以上かつワックス23が分解してすすにな る温度以下に保つ必要がある。例として250℃の沸点を有するワック スの蒸気圧曲線を第6図に示す。真空炉24の気圧をワックス23の蒸 気圧以下に保つと、第5図の(b)に示すようにワックス23が蒸発し 20 て除去され、cBNとCoからなる放電表面処理用電極10を得ること ができる。このようなワックスを使用しない場合には、バインダの材料 を硬さの低い材料にする必要があるが、ワックスを使用する場合には、 TiN(窒化チタン)、TiC(炭化チタン)、HfC(炭化ハフニウ ム)、TiCN(炭化窒化チタン)等の硬質材料をバインダとすることが 25 でき、被膜硬さを一層高くすることができる。

なお、以上の説明においては、絶縁性の硬質物質としてc BNを例にとり説明したが、c BNに限定するものではなく、絶縁性の硬質物質として、 $B_4C$ (炭化硼素)、 $A_{12O_3}$ (酸化アルミニウム)、 $S_{i3N_4}$  (窒化シリコン)、 $S_{iC}$  (炭化シリコン)、ダイヤモンド等の材料を用いることができる。

## 産業上の利用可能性

以上のように、この発明に係る放電表面処理用電極及びその製造方法 並びに放電表面処理方法は、被処理材料表面に硬質被膜を形成する表面 処理関連産業に用いられるのに適している。

15

10

5

20

15

25

#### 請求の範囲

1. 電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギにより、 前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる放電表 面処理用電極において、

前記放電表面処理用電極材料として、絶縁性の硬質物質及び導電性物質を少なくとも1種類ずつ含むことを特徴とする放電表面処理用電極。

- 2. 請求の範囲1において、前記絶縁性の硬質物質がcBNであることを特徴とする放電表面処理用電極。
- 10 3. 電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギにより、 前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる放電表 面処理用電極の製造方法において、

絶縁性の硬質物質の粉末と導電性物質の粉末を少なくとも1種類ずつ 混合し、圧縮成形して前記放電表面処理用電極を形成することを特徴と する放電表面処理用電極の製造方法。

4. 電極と被処理材料との間に放電を発生させ、そのエネルギにより、 前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処理に用いる放電表 面処理用電極の製造方法において、

絶縁性の硬質物質の粉末と導電性物質の粉末を少なくとも1種類ずつ 20 混合し、圧縮成形した後、加熱処理を施して前記放電表面処理用電極を 形成することを特徴とする放電表面処理用電極の製造方法。

5. 請求の範囲4において、前記放電表面処理用電極材料にワックスを添加した後圧縮成形し、前記ワックスが溶融する温度以上前記ワックスが分解してすすが発生する温度以下にて加熱を行い前記ワックスを蒸発除去して前記放電表面処理用電極を形成することを特徴とする放電表面処理用電極の製造方法。

6. 放電表面処理用電極と被処理材料との間に放電を発生させ、その エネルギにより、前記被処理材料表面に硬質被膜を形成する放電表面処 理方法において、

絶縁性の硬質物質及び導電性物質を少なくとも1種類ずつ含む放電表 面処理用電極を用いることを特徴とする放電表面処理方法。

7. 請求の範囲 6 において、前記絶縁性の硬質物質が c B N であり、前記被処理材料に c B N 被膜を形成することを特徴とする放電表面処理方法。

10

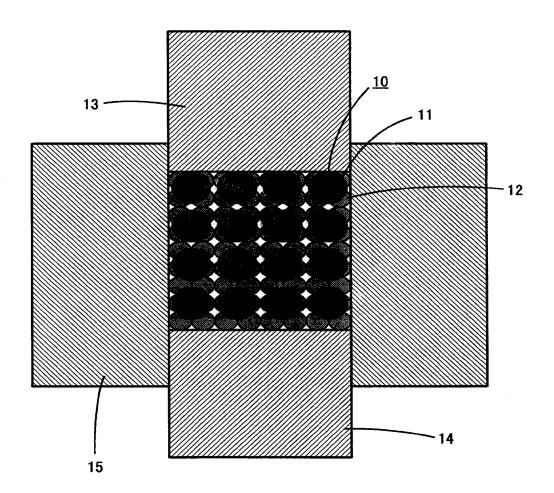
5

15

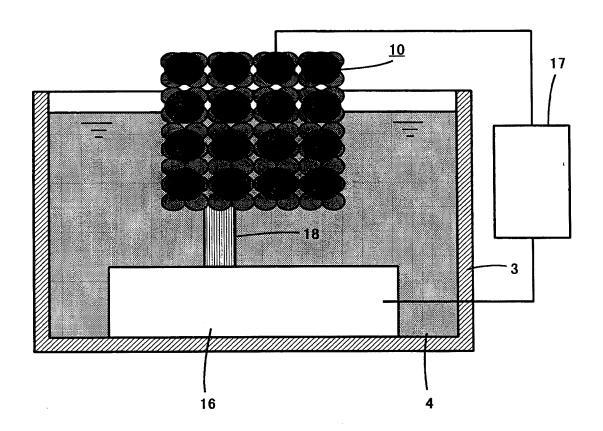
20

WO 01/23641 PCT/JP99/05364

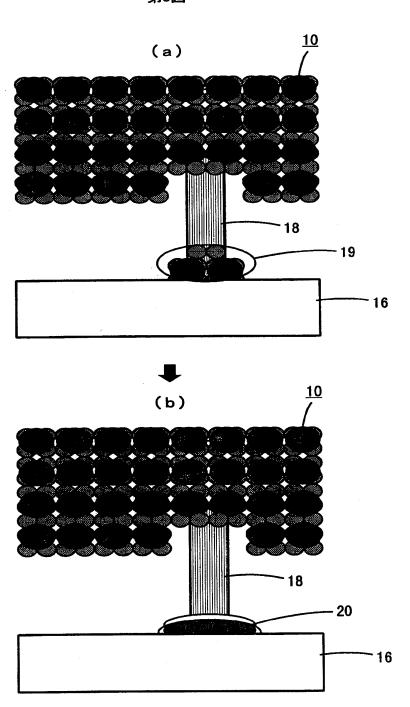
第1図



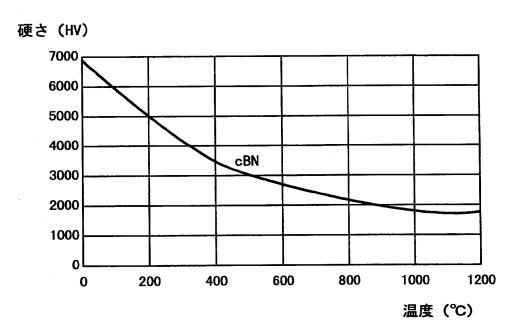
第2図



第3図



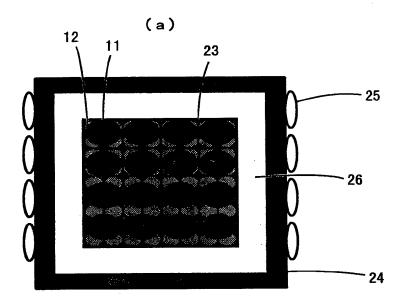
第4図



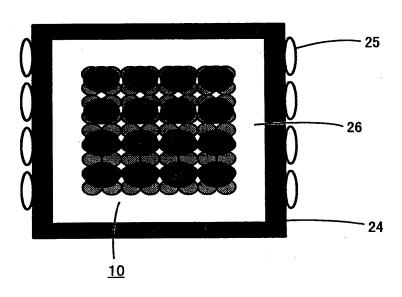
PCT/JP99/05364

5/8

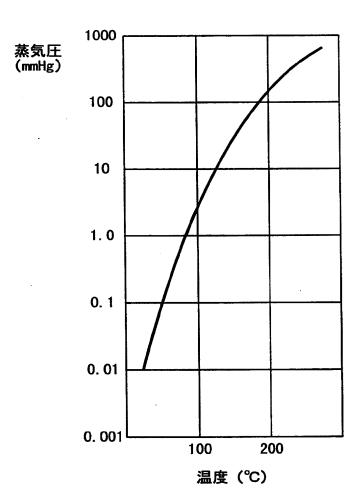
第5図



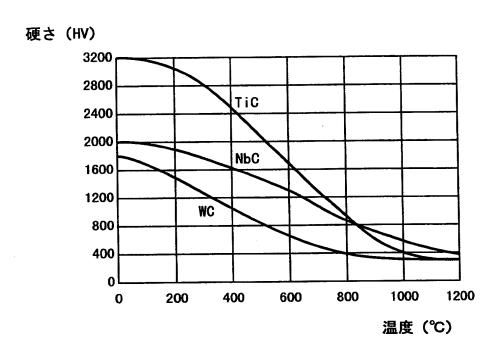
(b)



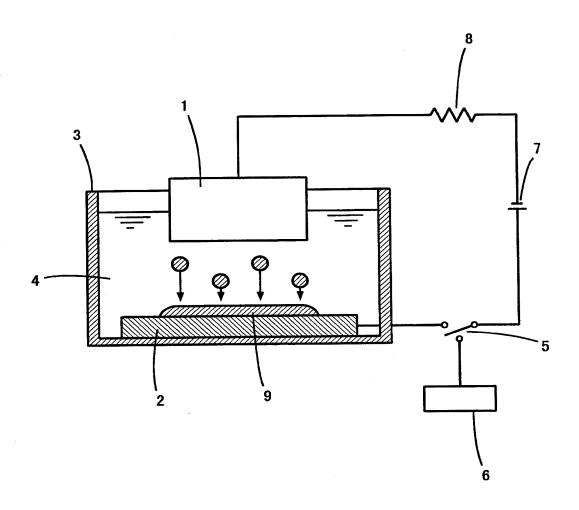
第6図



第7図



第8図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>6</sup> C23C 26/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>6</sup> C23C 26/00				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
	propriete of the relevant passages Relevant to claim No.			
Category* Citation of document, with indication, where app	or opriate, or the reference passes			
Y JP, 7-197275, A (Res. Dev Corp. of Japan.), 01 August, 1995 (01.08.95) (Family: none)				
	·			
Further documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such			
"E" earlier document but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is				
cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other				
means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	combination being obvious to a person skilled in the art  "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 03 December, 1999 (03.12.99)	Date of mailing of the international search report 14 December, 1999 (14.12.99)			
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer			
Facsimile No.	Telephone No.			

A. 発明の属	する分野の分類(国際特許分類(IPC))		
. Int.	C1° C23C 26/00		
 B. 調査を行	った分野		
B. 調査を行 調査を行った最	小限資料(国際特許分類(IPC))		
Int.	C16 C23C 26/00		
最小限資料以外	-の資料で調査を行った分野に含まれるもの 5月新案公報 1926-1996		
日本国共	·開実用新案公報 1971—1999		
日本国登	<b>録実用新案公報 1994—1999</b>		
	E用新案登録公報 1996—1999		
国際調査で使用	]した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	
		•	
	, and a law teth		
C. 関連する 引用文献の	5と認められる文献 		関連する
カテゴリー*	テゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		請求の範囲の番号
Y JP, 7-197275, A (新技術事業団), 1.8月.19 95 (01.08.95) (ファミリーなし)		1-7	
□ C欄の続	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する	別紙を参照。 
* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献			
* 切団ストルンスノニーン			を明の原理 P は理
もの て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は埋			
TX   特に関連のある文献であって、当該文献のみで発			当該文献のみで発明
「L」優先権	主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと <sup>ま</sup> 「Y」特に関連のある文献であって、	考えられるもの - 当該→献レ他の1以
	くは他の特別な理由を確立するために引用する (理由を付す)	上の文献との、当業者にとって	て自明である組合せに
「O」ロ頭に	よる開示、使用、展示等に言及する文献	よって進歩性がないと考えられ	れるもの
「P」国際出	開日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完		国際調査報告の発送日	A & & C C C C
	03.12.99		94
ロ数部木扱門	目の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4E 8520
国际调宜恢用	<国特許庁 (ISA/JP)	鈴木正紀 (	<b>契</b>
·	郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-110	1 内線 3424
東京	京都千代田区霞が関三丁目 4番 3 号	PEUTE 7 03 0001 110	_ ,,